

• (19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-294614
(P2001-294614A)

(43) 公開日 平成13年10月23日(2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 F 4/70		C 0 8 F 4/70	4 J 0 2 8
36/06		36/06	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-111717(P2000-111717)

(22) 出願日 平成12年4月13日(2000. 4. 13)

(71) 出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串1978番地の96
(72) 発明者 馬場 義甫
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内
(72) 発明者 村上 真人
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内
(72) 発明者 浅野 之彦
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブタジエンおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 非芳香族炭化水素溶媒中で1, 3-ブタジエンを重合する、ゲル含有量の少ないシス-1, 4重合とシンジオタクチック-1, 2重合からなる補強ポリブタジエンゴムの新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 非芳香族炭化水素溶媒中で、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチック-1, 2重合するポリブタジエンの製造方法において、シス-1, 4重合の触媒として、

(a) コバルト化合物、(b) トリアルキルアルミニウム化合物、(c) ハロゲン含有アルミニウム化合物、及び(d) 水からなる触媒であって、(1) (c) 成分中のX原子と、(b) 成分及び(c) 成分中のAl原子との比(X/Al)が0. 1~0. 9であり、かつ、

(2) ((b) 成分+(c) 成分) 1モルに対して、

(d) 成分が0. 75~1. 45モルである触媒を用い、シンジオタクチック-1, 2重合の触媒として、イオウ化合物を含む触媒系を用いることを特徴とするポリブタジエンの製造方法。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非芳香族炭化水素溶媒中で、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチック-1, 2重合するポリブタジエンの製造方法において、シス-1, 4重合の触媒として、

(a) コバルト化合物、(b) R^1_3Al (式中、 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基を示す。) で表されるトリアルキルアルミニウム化合物、(c) $R^2_{3-n}AlX_n$

(式中、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示し、nは1~2の数である。) で表されるハロゲン含有アルミニウム化合物、及び(d) 水からなる触媒であって

(1) (c) 成分中のX原子と、(b) 成分及び(c) 成分中のAl原子との比(X/Al)が0.1~0.9であり、かつ(2) ((b) 成分+(c) 成分) 1モルに対して、(d) 成分が0.75~1.45モルである触媒を用い、シンジオタクチック-1, 2重合の触媒として、イオウ化合物を含む触媒系を用いることを特徴とするポリブタジエンの製造方法。

【請求項2】 該シンジオタクチック-1, 2重合の触媒として、コバルト化合物、トリアルキルアルミニウム*

$$0.0034x^2 + 0.015x + 1 < y < 0.0045x^2 + 0.028x + 1 \quad (A)$$

(但し、式(A)中、xは補強ポリブタジエン中の沸騰n-ヘキサン不溶分の重量% (以下、HIと略)、yは補強ポリブタジエンの100℃でのムーニー粘度(ML)とHI=0のポリブタジエンの100℃でのムーニー粘度(ML₀)の比ML/ML₀を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、1, 3-ブタジエンを重合してゲル含有量の少ないシス-1, 4重合とシンジオタクチック-1, 2重合からなる補強ポリブタジエンゴム (以下、VCRと略す) の新規な高活性な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 特公昭49-17666号、特公昭49-17667号には、VCRの製造方法として、不活性有機溶媒中で1, 3-ブタジエンを、水、可溶性コバルト化合物及び一般式 AlR_nX_{3-n} で表せる有機アルミニウムクロライドから得られた触媒を用いてシス-1, 4重合し、次いでこの重合系に可溶性コバルト化合物と一般式 AlR_3 で表せる有機アルミニウム化合物と二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2重合する方法が知られている。

【0003】 また、特公昭62-171号公報、特公昭63-36324号公報、特公平2-37927号公報、特公平2-38081号公報、特公平3-63566号公報にはVCRの製造法として二硫化炭素の存在下

2

*化合物、及びイオウ化合物を用いることを特徴とする請求項1に記載のポリブタジエンの製造方法。

【請求項3】 該非芳香族炭化水素溶媒が、シクロヘキサンを含有するものであることを特徴とする請求項1~2に記載のポリブタジエンの製造方法。

【請求項4】 該ポリブタジエンが、(I) 沸騰n-ヘキサン不溶分3~30重量%と(I I) 沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%とからなる補強ポリブタジエンであることを特徴とする請求項1~3に記載のポリブタジエンの製造方法。

【請求項5】 該(I) 沸騰n-ヘキサン不溶分がシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンであり、かつ(I I) 沸騰n-ヘキサン可溶分が90%以上のシス構造を有するシス-1, 4-ポリブタジエンであることを特徴とする請求項1~4に記載のポリブタジエンの製造方法。

【請求項6】 (I) 沸騰n-ヘキサン不溶分3~30重量%と(I I) 沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%とからなる補強ポリブタジエンであって、下式(A)を満足する補強ポリブタジエン。

又は不在下に1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合してVCRを製造したり、VCRを製造した後に1, 3-ブタジエンと二硫化炭素を分離・回収して二硫化炭素を実質的に含有しない1, 3-ブタジエンや不活性有機溶媒を循環させる方法などが記載されている。更に特公平4-48815号公報には配合物のダイスウェル比が小さく、その加硫物がタイヤのサイドウォールとして好適な引張応力と耐屈曲亀裂成長性に優れたVCRが記載されている。

【0004】 従来のVCRの製造方法では、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などの不活性有機溶媒で行われてきた。これらの溶媒を用いると重合溶液の粘度が高く攪拌、伝熱、移送などに問題があり、溶媒の回収には過大なエネルギーが必要であった。

【0005】 特開2000-44633号公報には、C4留分を主成分とする不活性有機溶媒中で1, 3-ブタジエンを、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、可溶性コバルト化合物及び水からなる触媒系を用いてシス-1, 4重合し、得られた重合反応混合物中に可溶性コバルト化合物、トリアルキルアルミニウム化合物及び二硫化炭素とから得られるシンジオタクチック-1, 2重合触媒を存在させて、シンジオタクチック-1, 2重合して新規なVCRを製造する方法が提供されている。そして、得られたVCRは、沸騰n-ヘキサン不溶分が3~30重量%と沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%とからなり、該沸騰n-ヘキサン不溶分が短繊維結晶の分散形態を有するシンジオタクチック-1, 2-ポリブ

(3)

3

タジエンであり、該沸騰n-ヘキサン可溶分のシス構造が90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンからなるVCR組成物であることが開示されている。

【0006】しかしながら、1, 3-ブタジエンの重合においては生成ポリマー中に二重結合を含むため、特に芳香族溶媒を含有しない場合はゲルが生成しやすい。また、常圧重合で行う場合は、1, 3-ブタジエンの沸点が低いため重合を低温度で行う必要があり、触媒系によっては重合活性が低い場合があり、改良が望まれている。

【0007】

【発明の解決しようとする課題】本発明は、非芳香族炭化水素溶媒中で1, 3-ブタジエンを重合する、ゲル含有量の少ないシス-1, 4重合とシンジオタクチック-1, 2重合からなる補強ポリブタジエンゴム（以下、VCRと略す）の新規な製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題解決のための手段】本発明は、非芳香族炭化水素溶媒中で、1, 3-ブタジエンをシス-1, 4重合し、次いでこの重合系でシンジオタクチック-1, 2重合するポリブタジエンの製造方法において、シス-1, 4重合の触媒として、(a) コバルト化合物、(b) R^1_3Al (式中、 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基を示す。) で表されるトリアルキルアルミニウム化合物、

(c) $R^2_3-nAlX_n$ (式中、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、Xはハロゲンを示し、nは1~2の数である。) で表されるハロゲン含有アルミニウム化合物、及び(d) 水からなる触媒であって

(1) (c) 成分中のX原子と、(b) 成分及び(c) 成分中のAl原子との比(X/Al) が0.1~0.9*30

$$0.0034x^2 + 0.015x + 1 < y < 0.0045x^2 + 0.028x + 1 \quad (A)$$

(但し、式(A)中、xは補強ポリブタジエン中の沸騰n-ヘキサン不溶分の重量%、yは補強ポリブタジエンの100℃でのムーニー粘度(ML)とHI=0のポリブタジエンの100℃でのムーニー粘度(ML₀)の比ML/ML₀を示す。)

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のポリブタジエンの製造に用いられる非芳香族炭化水素溶媒としては、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の直鎖状脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のC4留分のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。単独で用いてもよく、また、混合して用いてもよい。中でも、シクロヘキサンを含有する溶媒が好ましく用いられる。特に、シクロヘキサン並びにシス-2-ブテン及びトランス-2-ブテンなどのC

4

*であり、かつ、(2) ((b) 成分 + (c) 成分) 1モルに対して、(d) 成分が0.75~1.45モルである触媒を用い、シンジオタクチック-1, 2重合の触媒として、イオウ化合物を含む触媒系を用いることを特徴とするポリブタジエンの製造方法に関する。

【0009】また、本発明は、上記のシンジオタクチック-1, 2重合の触媒として、コバルト化合物、トリアルキルアルミニウム化合物、及びイオウ化合物を用いることを特徴とする上記のポリブタジエンの製造方法に関する。

【0010】また、本発明は、上記の非芳香族炭化水素溶媒が、シクロヘキサンを含有することを特徴とする上記のポリブタジエンの製造方法に関する。

【0011】また、本発明は、上記のポリブタジエンが、(1) 沸騰n-ヘキサン不溶分3~30重量%と

(2) 沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%とからなる補強ポリブタジエンであることを特徴とする上記のポリブタジエンの製造方法に関する。

【0012】また、本発明は、(1) 沸騰n-ヘキサン不溶分がシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンであり、かつ(2) 沸騰n-ヘキサン可溶分のシス構造が90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンであることを特徴とする上記のポリブタジエンの製造方法に関する。

【0013】また、本発明は、(I) 沸騰n-ヘキサン不溶分(以下、HIと略) 3~30重量%と(I I) 沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%とからなる補強ポリブタジエンであって、下式(A) 及び(B) を満足する補強ポリブタジエンに関する。

4留分との混合物などが好適に用いられる。

【0015】シス-1, 4重合の触媒で用いられる

(a) 成分のコバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアルキルフォスフィン錯体、トリアルキルフォスフィン錯体、ピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体等が挙げられる。

【0016】(b) 成分の R^1_3Al (式中、 R^1 は炭素数1~10、好ましくは炭素数2~8の炭化水素基を示す。) で表されるトリアルキルアルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。

(4)

5

【0017】(c)成分の $R^{23-n}AlX_n$ (式中、 R^2 は炭素数1~10、好ましくは炭素数2~8の炭化水素基、Xはハロゲンを示し、nは1~2の数である。)で表されるハロゲン含有アルミニウム化合物として、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイドなどのジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムジブロマイド等のアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライド等が挙げられる。

【0018】(a)成分のコバルト化合物の使用量は、ブタジエン1モルに対し、通常、コバルト化合物が 1×10^{-7} ~ 1×10^{-4} モル、好ましくは 1×10^{-6} ~ 1×10^{-5} モルの範囲である。

【0019】(b)成分のトリアルキルアルミニウムの使用量は、コバルト化合物1モルに対し、通常、10~5000モル、好ましくは50~1000モルの範囲である。

【0020】(c)成分のハロゲン含有アルミニウム化合物の使用量は、(c)成分中のX原子と、(b)成分及び(c)成分中のAl原子との比(X/Al)が0.1~0.9、好ましくは0.25~0.75である。

【0021】(d)成分の水の使用量は、(b)成分+ (c)成分)1モルに対して、(d)成分が0.75~1.45モル、好ましくは0.8~1.2モルである。

【0022】触媒成分の添加順序は特に制限はないが、不活性溶媒中で(b)成分と(c)成分とを混合熟成して用いることが好ましい。熟成時間は0.1~24時間が好ましい。熟成温度は0~80℃が好ましい。

【0023】上記(b)成分と(c)成分との熟成液に、更に、(d)成分を添加して熟成することが好ましい。熟成時間は0.1~24時間が好ましい。熟成温度は0~80℃が好ましい。

【0024】本発明においては、重合時に公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン、アレン、1,2-ブタジエンなどの非共役ジエン類、またはエチレン、プロピレン、ブテン-1などの α -オレフィン類を使用することができる。

【0025】重合温度は-30~100℃の範囲が好ましく、30~80℃の範囲が特に好ましい。重合時間は10分~12時間の範囲が好ましく、30分~6時間が特に好ましい。また、重合圧は、常圧又は10気圧(ゲ

6

ージ圧)程度までの加圧下に行われる。シス-1,4重合後のポリマー濃度は5~26重量%となるようにシス-1,4重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連結して行われる。重合は重合槽(重合器)内にて溶液を攪拌混合して行う。重合に用いる重合槽としては高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号に記載された装置を用いることができる。

【0026】所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

【0027】又重合時のゲルの生成を更に抑制するために公知のゲル化防止剤を使用することができる。シス-1,4-構造含有率が一般に90%以上、特に95%以上で、ムーニー粘度(MLI+4, 100℃, 以下, MLと略す)10~130、好ましくは15~80であり、実質的にゲル分を含有しない。

【0028】前記の如くして得られたシス-1,4重合反応混合物に1,3-ブタジエンを添加しても添加しなくてもよい。次いでこの重合系でシンジオタクチック-1,2重合する。シンジオタクチック-1,2重合の触媒として、イオウ化合物を含む触媒系を用いる。

【0029】シンジオタクチック-1,2重合の触媒としては、 R^1_3Al (式中、 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基を示す。)で表されるトリアルキルアルミニウム化合物、イオウ化合物、及び、必要ならコバルト化合物からなる触媒系が用いられる。

【0030】イオウ化合物としては、二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル、キサントゲン酸化合物などが挙げられる。中でも、二硫化炭素が好ましい。 R^1_3Al (式中、 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基を示す。)で表されるトリアルキルアルミニウム化合物、及び、コバルト化合物としては、前記シス-1,4重合で用いた化合物が挙げられる。

【0031】トリアルキルアルミニウム化合物は1,3-ブタジエン1モル当たり0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモル以上である。イオウ化合物は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。イオウ化合物の濃度は20ミリモル/L以下、特に好ましくは0.01~10ミリモル/Lである。

【0032】1,2重合する温度は0℃を超える温度~100℃、好ましくは10~100℃、更に好ましくは20~100℃までの温度範囲で1,3-ブタジエンを1,2重合する。1,2重合する際の重合系には前記のシス重合液100重量部当たり1~50重量部、好ましくは1~20重量部の1,3-ブタジエンを添加することで1,2重合時の1,2-ポリブタジエンの収量を増大させることができる。重合時間(平均滞留時間)は10分~2時間の範囲が好ましい。1,2重合後のポリマー濃度は9~29重量%となるように1,2重合を行うことが好ましい。重合槽は1槽、又は2槽以上の槽を連

(5)

7

結して行われる。重合は重合槽（重合器）内にて重合溶液を攪拌混合して行う。1, 2重合に用いる重合槽としては1, 2重合中に更に高粘度となり、ポリマーが付着しやすいので高粘度液攪拌装置付きの重合槽、例えば特公昭40-2645号公報に記載された装置を用いることができる。

【0033】重合反応が所定の重合率に達した後、常法に従って公知の老化防止剤を添加することができる。老化防止剤の代表としてはフェノール系の2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）、リン系のトリノニルフェニルフォスファイト（TNP）、硫黄系のジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート（TPL）などが挙げられる。単独でも2種以上組み合わせて用いてもよく、老化防止剤の添加はVCR100重量部に対して0.001~5重量部である。次に重合停止剤を重合系に加えて停止する。例えば重合反応終了後、重合停止槽に供給し、この重合溶液にメタノール、エタノールなどのアルコール、水などの極性溶媒を大量に投入する方法、塩酸、硫酸などの無機酸、酢酸、安息香酸などの有機酸、塩化水素ガスを重合溶液に導入する方法などの、*20

$$0.0034x^2 + 0.015x + 1 < y < 0.0045x^2 + 0.028x + 1 \quad (A)$$

（但し、式（A）中、xは補強ポリブタジエン中の沸騰n-ヘキサン不溶分の重量%、yは補強ポリブタジエンの100℃でのムーニー粘度（ML）とHI=0のポリブタジエンの100℃でのムーニー粘度（ML₀）の比ML/ML₀を示す。）

【0035】本発明により得られるVCRは単独でまたは他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他通常の配合剤を加えて加硫し、タイヤ用として有用であり、トレッド、サイウォール、スティフナー、ビードフィラー、インナーライナー、カーカスなどに、その他、ホース、ベルトその他の各種工業用品等の機械的特性及び耐摩耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、プラスチックの改質剤として使用することもできる。

【0036】

【実施例】マイクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス-1, 4構造は740cm⁻¹、トランス-1, 4構造は967cm⁻¹、1, 2-構造は910cm⁻¹の吸収強度比からマイクロ構造を算出した。

【0037】ムーニー粘度（ML、ML₀）は、JISK6300に準拠して測定した。トルエン溶液粘度（T_{cp}）は、ポリマー2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液（JISZ8809）を用い、キャノンフェンスケ粘度計No.400を使用して、25℃で測定した。沸騰n-ヘキサン不溶分（H. I.）は、ソックスレー抽出器を用い、円筒ろ紙に入れた2gのポリマーを、200mlの

8

*それ自体公知の方法である。次いで通常の方法に従い生成したVCRを分離、洗浄、乾燥する。

【0034】このようにして得られたVCRは、（I）沸騰n-ヘキサン不溶分（H. I.）3~30重量%と（II）沸騰n-ヘキサン可溶分97~70重量%とからなる。沸騰n-ヘキサン可溶分はマイクロ構造が90%以上のシス-1, 4-ポリブタジエンである。H. I.の融点が180~215℃のSPBDである。100℃でのMLは20~150、好ましくは25~100である。VCR中に分散したシンジオタクチック-1, 2ポリブタジエンはシス-1, 4-ポリブタジエンマトリックス中に微細な結晶として均一に分散している。従来の芳香族系溶媒での重合に比べ、シンジオタクチック-1, 2ポリブタジエンの補強効果が大きい。補強効果の指標として、補強ポリブタジエンの100℃でのムーニー粘度（ML）とHI=0のポリブタジエン（シス-1, 4-ポリブタジエン）の100℃でのムーニー粘度（ML₀）の比ML/ML₀とすると、H. I.との関係で以下の（A）式を満足する補強ポリブタジエンが得られる。

n-ヘキサンで4時間沸騰抽出して得られる残部の重量%として計算した。 η_{sp}/C は、沸騰n-ヘキサン不溶分の0.2g/dlテトラリン溶液を用い、ウッペロー粘度計No.50を用いて135℃における還元粘度として求めた。沸騰n-ヘキサン不溶分の融点及び融解熱量は、DSCチャートのピークトップ温度並びにピーク面積から求めた。

【0038】実施例1

（1）シス-1, 4成分の製造

内容量 1. 5Lオートクレーブの内部を窒素置換し、あらかじめブタジエン33wt%、シクロヘキサン16wt%および2-ブテン51wt%を混合した溶液700mLを仕込み、室温にて水（H₂O）を濃度が3.6mmol/Lになるように添加し、さらに、二硫化炭素を25mg/L、1, 5-シクロオクタジエンを10.2mmol/Lになるように添加し、700rpmで30分間強攪拌した。ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）とトリエチルアルミニウム（TEA）のシクロヘキサン混合溶液（DEAC:TEA=2:1（モル比）、Al濃度1mol/L）2.4mlを添加し、室温で5分間攪拌した。60℃に加温し、オクチル酸コバルト（Co（Oct）₂）のトルエン溶液（0.005mol/L）1.8mlを添加して重合を開始し、70℃で15分間重合させた。

（2）シンジオ-1, 2成分の製造

次に、トリエチルアルミニウム（TEA）のシクロヘキサン溶液（1mol/L）3.6mlを添加し、引き続き水21mg、オクチル酸コバルト（Co（Oct）₂）

(6)

9

t) 2 のトルエン溶液 (0.05 mol/L) 0.7 ml を添加し、さらに 60°C で 15 分間重合させた。老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン ($1/1$) 溶液 5 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 50°C で 6 時間真空乾燥した。重合結果を表に示した。

【0039】実施例2

シス-1, 4成分の製造において、水 (H_2O) の濃度が 3.8 mmol/L になるように添加し、シンジオ-1, 2成分の製造において、TEAの添加後に液化1, 3-ブタジエン 110 ml を追加した以外は、実施例1と同様に重合を行った。

【0040】実施例3

シンジオ-1, 2成分の製造において、TEAの添加後に液化1, 3-ブタジエン 110 ml を追加した以外は、実施例1と同様に重合を行った。

【0041】実施例4

シンジオ-1, 2成分の製造において、TEAの添加後に液化1, 3-ブタジエン 110 ml を追加し、水の添加量を 26 mg とした以外は、実施例1と同様に重合を行った。

【0042】実施例5

(1) シス-1, 4成分の製造

内容量 1.5 L オートクレーブの内部を窒素置換し、あらかじめブタジエン $33 \text{ wt}\%$ 、シクロヘキサン $16 \text{ wt}\%$ および2-ブテン $51 \text{ wt}\%$ を混合した溶液 700 mL を仕込み、室温にて水 (H_2O) を濃度が 3.7 mmol/L になるように添加し、さらに、二硫化炭素を 25 mg/L 、1, 5-シクロオクタジエンを 10.2 mmol/L になるように添加し、 700 rpm で 30 分間強撹拌した。ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) とトリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン混合溶液 (DEAC: TEA = $2:1$ (モル比)、Al濃度 1 mol/L) 2.4 ml を添加し、室温で 5 分間撹拌した。 60°C に加温し、オクチル酸コバルト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) のトルエン溶液 (0.005 mol/L) 1.8 ml を添加して重合を開始し、 70°C で 15 分間重合させた。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次に、トリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン溶液 (1 mol/L) 4.2 ml を添加し、引き続き液化1, 3-ブタジエン 140 ml 、水 31 mg 、オクチル酸コバルト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) のトルエン溶液 (0.05 mol/L) 0.7 ml を添加し、さらに 65°C で 15 分間重合させた。老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン ($1/1$) 溶液 5 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 50°C で 6 時間真空乾燥

10

した。重合結果を表に示した。

【0043】実施例6

シンジオ-1, 2成分の製造において、水の添加量を 40 mg 、オクチル酸コバルト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) のトルエン溶液 (0.05 mol/L) の添加量を 1.05 ml とした以外は実施例5と同様に重合を行った。

【0044】実施例7

シンジオ-1, 2成分の製造において、水の添加量を 40 mg とした以外は実施例5と同様に重合を行った。

【0045】実施例8

シンジオ-1, 2成分の製造において、オクチル酸コバルト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) のトルエン溶液 (0.05 mol/L) の添加量を 1.05 ml とした以外は実施例5と同様に重合を行った。

【0046】実施例9

シス-1, 4成分の製造において、二硫化炭素を 30 mg/L 、シンジオ-1, 2成分の製造において、水の添加量を 36 mg 、オクチル酸コバルト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) のトルエン溶液 (0.05 mol/L) の添加量を 1.05 ml 、重合温度を 60°C とした以外は実施例5と同様に重合を行った。

【0047】比較例1

(1) シス-1, 4成分の製造

内容量 1.5 L オートクレーブの内部を窒素置換し、あらかじめブタジエン $37 \text{ wt}\%$ 、ベンゼン $34 \text{ wt}\%$ および2-ブテン $29 \text{ wt}\%$ を混合した溶液 700 mL を仕込み、室温にて水 (H_2O) を濃度が 2.0 mmol/L になるように添加し、さらに、二硫化炭素を 25 mg/L 、1, 5-シクロオクタジエンを 8.4 mmol/L になるように添加し、 700 rpm で 30 分間強撹拌した。ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) のシクロヘキサン溶液 (Al濃度 1 mol/L) 2.2 ml を添加し、室温で 5 分間撹拌した。 60°C に加温し、オクチル酸コバルト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) のトルエン溶液 (0.005 mol/L) 3.0 ml を添加して重合を開始し、 70°C で 15 分間重合させた。

(2) シンジオ-1, 2成分の製造

次に、トリエチルアルミニウム (TEA) のシクロヘキサン溶液 (1 mol/L) 4.0 ml を添加し、引き続き液化1, 3-ブタジエン 95 ml 、水 34 mg 、オクチル酸コバルト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) のトルエン溶液 (0.05 mol/L) 1.0 ml を添加し、さらに 65°C で 15 分間重合させた。老化防止剤を含むエタノール／ヘプタン ($1/1$) 溶液 5 mL を添加し、重合を停止した。オートクレーブ内部を放圧した後、重合液をエタノールに投入し、ポリブタジエンを回収した。次いで、回収したポリブタジエンを 50°C で 6 時間真空乾燥した。重合結果を表に示した。

【0048】

【表1】

50

(7)

11

12

実施例	1, 4重合条件			1, 2重合条件		収量
	X／Al	水 mM	水／Al (d)/((b)+(c))	ブタジエン ml	水 mg	
1	0.67	3.6	1.06	0	21	110
2	0.67	3.8	1.10	110	21	134
3	0.67	3.6	1.06	110	26	130
4	0.67	3.6	1.06	110	21	128

1,4重合条件:モノマー溶液700ml、Bd/CHx/C4=33/16/51、CS2 25mg／L、
1, 5-シクロオクタジエン 10.2mmol／L、[Al] =3.4mmol／L、
オクチル酸コバルト 0.013mmol／L、重合温度 60℃、重合時間 15分
1,2重合条件:TEA 3.6mmol、オクチル酸コバルト 0.035mmol、重合温度
65℃、 重合時間 15分

【0049】

* * 【表2】

実施例	ポリマー物性					
	H. I. %	η_{sp}/C	融点 ℃	融解熱量 J／g	ML	ゲル含量 %
1	6.8	1.45	197.3	4.3	40	0.005
2	7.6	1.25	199.6	5.8	44	0.003
3	8.6	1.41	198.3	5.2	45	0.006
4	9.5	1.23	198.3	6.8	47	0.003

【0050】

30 【表3】

(8)

13

14

実施例	1, 4重合条件			1, 2重合条件				収量 g/L
	X/Al	水 mM	水/Al (d)/((b)+(c))	CS2 mg/L	水 mg	Co(Oct) ₂ mmol	重合温度 °C	
5	0.67	3.7	1.08	25	31	0.035	65	147
6	0.67	3.7	1.08	25	40	0.053	65	144
7	0.67	3.7	1.08	25	40	0.035	65	154
8	0.67	3.7	1.08	25	31	0.053	65	154
9	0.67	3.7	1.08	30	36	0.053	60	133
比較例								
1	1.0	2.0	0.65	25	34	0.045	65	198

実施例 1,4重合条件:モノマー溶液700ml、Bd/CH_x/C₄=33/16/51、1, 5-シクロオクタジエン 10.2mmol/L、[Al]=3.4mmol/L、オクチル酸コバルト 0.013mmol/L、重合温度 70°C、重合時間 15分

1,2重合条件:TEA 4.2mmol、液化1, 3-ブタジエン140ml 重合時間 15分

比較例 1,4重合条件:モノマー溶液700ml、Bd/Bz/C₄=37/34/29、1, 5-シクロオクタジエン.4mmol/L、[Al]=3.1mmol/L、オクチル酸コバルト 0.021mmol/L、重合温度 75°C、重合時間 15分

1,2重合条件:TEA 4.0mmol、液化1, 3-ブタジエン95ml 重合時間 15分

【0051】

* * 【表4】

実施例	ポリマー物性					
	H. I. %	η_{sp}/C	融点 °C	融解熱量 J/g	ML	ゲル含量 %
5	10.3	1.66	200.0	8.1	50	0.008
6	13.3	1.49	201.0	10.0	61	0.007
7	14.3	1.63	201.1	11.6	62	0.008
8	14.4	1.51	200.7	11.6	59	0.010
9	16.6	1.72	201.2	13.7	72	0.005
比較例						
1	11.9	1.54	198.6	8.9	49	0.043

【0052】

【表5】

(9)

15

16

式(A)と実測値との関係

実施例	H.I.(%) (=X)	ML ₀	ML	$0.0034X^2 + 0.015X + 1$	ML/ML ₀ (=Y)	$0.0045X^2 + 0.028X + 1$
1	6.8	29	40	1.26	1.38	1.40
2	7.6	32	44	1.31	1.38	1.47
3	8.6	29	45	1.38	1.55	1.57
4	9.5	29	47	1.45	1.62	1.67
5	10.3	30	50	1.52	1.67	1.77
6	13.3	31	61	1.80	1.97	2.17
7	14.3	30	62	1.91	2.07	2.32
8	14.4	29	59	1.92	2.03	2.34
9	16.6	32	72	2.19	2.25	2.70
比較例1	11.9	33	49	1.66	1.48	1.97

【0053】

【発明の効果】非芳香族炭化水素溶媒中で1, 3-ブタジエンを重合して得られる、ゲル含有量の少ないシス-

1, 4重合体とシンジオタクチック-1, 2重合体からなる補強ポリブタジエンゴムの新規な製造方法を提供する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC47A BA00A
 BA02B BB00A BB02B BC15B
 BC16B BC17B BC19B CB81C
 EB13 EF02 FA02 GA04 GA11
 GA19 GA22
 4J100 AS04P AS04Q CA01 CA14
 CA16 DA09 DA40 FA09 FA19
 FA39 FA41